

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-115362

⑫ Int.Cl.⁵C 23 C 14/16
C 22 C 14/00
19/03

識別記号

府内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)4月27日

Z 8722-4K
A 8825-4K
A 6813-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑭ 発明の名称 黄金色を呈するNi-Ti形状記憶合金およびその製造方法

⑮ 特願 昭63-267671

⑯ 出願 昭63(1988)10月24日

⑰ 発明者 赤坂 喜一 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

⑱ 出願人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明細書

1. 発明の名称 黄金色を呈するNi-Ti形状記憶合金およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) Ni 40~60at%含み残部がTiと通常の不純物とからなるNi-Ti合金の表面にTiNからなる黄金色の化合物を形成してなる黄金色を呈するNi-Ti形状記憶合金。

(2) 化合物層の厚さが1μm以下であることを特徴とする請求項1記載のNi-Ti形状記憶合金。

(3) Ni 40~60at%含み残部がTiと通常の不純物とからなるNi-Ti合金の表面にイオン注入法により窒素を注入した後、真空または不活性ガス中において450~550℃で0.5~3.5時間熱処理を施すことを特徴とする黄金色を呈するNi-Ti形状記憶合金の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、装飾的な分野、例えばメガネフレーム、プレスレッド用金具、歯科用矯正ワイヤーなど

どに好適な黄金色を呈するNi-Ti形状記憶合金およびその製造方法に関するものである。

(従来の技術とその課題)

Ni-Ti系形状記憶合金は記憶効果および熱サイクル特性が優れていることから工業用品や家庭用品まで広く使用されている。そして主として機能部品として工業的に利用されているものであり、構成部品の一部であることが多いため、その表面の色彩については殆ど問題にならなかった。

ところで最近、装飾的な分野、例えばメガネフレーム、プレスレッド、歯科用矯正ワイヤーなどに使用されるようになってNi-Ti合金の呈する色彩が問題となって來た。

Ni-Ti合金の色彩は、本来は銀灰色であるが、材料の製造工程や材料保管中に生じる酸化膜により黒灰色を呈することがある。このため上記のような美感を要する用途の場合は、メッキやイオンプレーティング等の表面処理が必要であった。

従来から金属材料の表面処理方法として、TiをN雰囲気中で蒸気化、イオン化して、イオンブ

レーティングによりTiNを付着させて表面を黄色にする技術は公知であり、実用化されている。

しかし形状記憶合金材料は、その性質上、3～5%の変形の繰り返し応力が常に負荷されるため表面コーティングに微細なクラックが発生し、さらに繰り返し応力が加えられると剥離する問題がある。

また、Ti原子を含有する金属を窒素雰囲気中で熱処理することにより黄色表面を得ることも知られている。しかし発明者の試みによれば上記の方法は雰囲気中の窒素と母材中のTiとを結合するために高温において熱処理が必要となり、この結果、Ni-Ti合金の場合においては形状記憶材料の記憶特性が喪失してしまう問題が生じた。このように従来のTiの表面処理技術を応用してNi-Ti形状記憶合金に黄金色を呈する表面を形成することは困難であることが判明した。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は上記の問題について検討の結果、コーティング原料として工業的に安価で入手し易い窒

多くはNi-Ti母材中では浸入型で存在して化合物TiNとなるものが少ない。このため窒素の注入量を増加しても母材の表面色はTiN特有の黄金色は呈さないか、または呈色しても僅かである。

そこで上記の窒素イオン注入した材料を真空中または、アルゴン、窒素などの不活性ガス中で450～550°Cで0.5～3.5時間熱処理を施すことにより美麗な黄金色を呈するTiNの化合物層が母材表面に形成されるものである。

しかして本発明においてはNi-Ti合金の組成をNi40～60at%としたのは、この範囲を外れると良好な記憶効果を示さなくなるからである。但しNiが40～60at%の範囲であればNiおよびTiの通常の不純物の混入は差支えない。さらにNiとTiの何れか一方または双方の一部をFe、Co、Cu、Cr等の他元素で置換したNi-Ti系合金にも適用できる。

また上記の黄金色のTiN化合物層の厚さは1μm以下とすることが望ましい。これは前記の窒

素を使用して、材料の伸縮作用にも剥離しない、かつ形状記憶特性を損なうことのない、美麗な黄金色を呈するNi-Ti形状記憶合金とその製造方法を開発したものである。

(課題を解決するための手段および作用)

本発明はNi～40～60at%含み残部がTiと通常の不純物とからNi-Ti合金の表面にTiNからなる黄金色の化合物層を形成してなる黄金色を呈するNi-Ti形状記憶合金であり、またNi～40～60at%含み残部がTiと通常の不純物とからなるNi-Ti合金の表面にイオン注入法により窒素を注入した後、真空または不活性ガス中において450～550°Cで0.5～3.5時間熱処理を施すことを特徴とする黄金色を呈するNi-Ti形状記憶合金の製造方法である。

すなわち本発明は予め形状記憶処理した上記組成のNi-Ti合金の表面に窒素をイオン化して加速し、注入処理を行ない、Ni-Ti母材の中に窒素原子を浸入させ、表層から深さ方向に0.5μm程度の間に分布させる。注入された窒素原子の

イオンをNi-Ti合金の表面に注入する際に1μm以上の深さまで窒素原子を浸入させるのが困難であり、経済的に好ましいからである。またあまりTiNの化合物層が薄過ぎると黄金色を呈さなくなる。したがってTi化合物の範囲は0.2～1μmとすることが好ましい。

また本発明の製造方法において窒素イオンを注入した材料を真空中または不活性ガス中において450～550°Cの温度で0.5～3.5時間熱処理を施すのは、注入された窒素とNi-Ti母材中のTiとの結合を促進させて美しい黄金色を得るためにあるが、450°C未満では黄金色が得られず、550°Cを越えると形状記憶特性が劣化する。また上記の温度範囲においても熱処理時間が0.5時間未満では黄金色の程度が少なく、3.5時間を越えると形状記憶特性が劣化し易くなる。

本発明は上記のように形状記憶処理したNi-Ti合金の表面に窒素イオンを注入し、この材料に形状記憶材料の記憶特性を阻害しない範囲の熱処理を施すことによりTiNの結合を促進せしめ

て美麗な黃金色を呈するNi-Ti形状記憶合金を得たものである。

(実施例)

以下に本発明の一実施例について説明する。

49.6at%Ni-50.4at%TiからなるNi-Ti合金の0.8mmの長さ100mmの線材に予めMS点-17°C、Af点35°Cに形状記憶処理を施した試料を用意した。その表面は酸化膜を剥離するために研磨を行ない、材料特有の銀灰色を呈しているものである。

この試料について下記の条件によりイオン注入処理と、イオン注入処理後熱処理を施したものを作製した。

イオン注入処理：

- ①注入装置槽内の真空度 1×10^{-4} Torr
- ②試料保持台は注入イオン源に対して直角にセットして試料を線径の円周方向に回転すると共に長さ方向に約50mmスライドする繰り返し運動をさせた。
- ③イオン注入条件、フリーマン型イオン源を使

表面色を観察して色調を判定した。これらの結果を第1表に示す。

用して3条件により作製した。

試料No.1 100KeV 1mAで 3×10^{14} ions/cm²のNイオンを注入。

試料No.2 100KeV 1mAで 5×10^{14} ions/cm²のNイオンを注入。

試料No.3 100KeV 1mAで 2.5×10^{14} ions/cm²のNイオンを注入。

熱処理：上記の試料No.2について下記の条件により熱処理した。

試料No.4 400°Cで2時間真空中で熱処理。

試料No.5 450°Cで1時間真空中で熱処理。

試料No.6 500°Cで2時間真空中で熱処理。

試料No.7 500°Cで2時間Arガス中で熱処理。

試料No.8 550°Cで0.5時間真空中で熱処理。

試料No.9 600°Cで2時間真空中で熱処理。

上記の各試料について、形状記憶を顯示する組織であるマルテンサイト変態開始点(MS点)を測定して形状記憶特性を、また目視により材料の

試料No.	MS点(°C)	表面色	化合物層厚(mm)	処理条件		
				処理前	な な し	イオン注入のみ 3×10^{14} ions/cm ²
1	-17	銀灰色	-	-	-	-
2	-18	-	-	-	-	5×10^{14} "
3	-18	-	-	-	-	2.5×10^{14} "
4	-17	-	-	-	-	イオン注入後、400°C 2hr vac
5	-17	黃金色	0.5	-	-	450°C 1hr "
6	-17	-	0.6	-	-	500°C 2hr "
7	-17	-	0.6	-	-	500°C 2hr Ar
8	-17	-	0.7	-	-	550°C 0.5 hr vac
9	なし	-	0.7	-	-	600°C 2hr "

第1表から明らかなように形状記憶合金材料で窒素イオン注入を行なう前の試料表面は銀灰色であったのに比して、イオン注入処理を行なった試料No.1～No.3は表面色は、ややうすい黄色を呈するが、イオン注入量を $3 \times 10^{14} \sim 2.5 \times 10^{15}$ ions/cm²と変化させても黃金色は呈さない。これに対して本発明の条件であるNo.5～No.8はイオン注入後400～550℃の温度で熱処理を施したもののは黃金色を呈し、また、MS点も変わることが判る。また熱処理温度の低いNo.4は黃金色にならず、熱処理温度の高いNo.9は黃金色は呈するがMS点が消失してしまう。

〔効果〕

以上に説明したように本発明によれば、比較的容易にNi-Ti形状記憶合金の記憶特性を阻害せずに美麗な黃金色を呈するNi-Ti形状記憶合金が得られるもので工業上顯著な効果を奏するものである。

特許出願人 古河電気工業株式会社

First Hit **Generate Collection** | **Print**

L1: Entry 2 of 5

File: JPAB

Apr 27, 1990

PUB-NO: JP402115362A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02115362 A

TITLE: NI-TI SHAPE MEMORY ALLOY SHOWING GOLD COLOR AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: April 27, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

AKASAKA, KIICHI

US-CL-CURRENT: 427/528; 427/530

INT-CL (IPC): C23C 14/16; C22C 14/00; C22C 19/03

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an Ni-Ti shape memory alloy showing an attractive gold color without causing the inhibition of the shape memory characteristics of an Ni-Ti shape memory alloy by forming a gold-colored compound composed of TiN on the surface of an Ni-Ti alloy containing prescribed amounts of Ni.

CONSTITUTION: Nitrogen is ionized, accelerated, and implanted into the surface of an Ni-Ti alloy consisting of 40-60atomic% Ni and the balance Ti with usual impurities, by which 17 atoms are infiltrated into the Ni-Ti base material and distributed into the part between the surface layer and a part at a depth of about 0.5μm from the surface layer. Subsequently, the above material in which N ions are implanted is heat-treated in vacuum or in an inert gas, such as Ar and N₂, at 450-550°C for 0.5-3.5hr, by which a compound layer of TiN showing an attractive gold color can be formed on the surface of the base material. The resulting Ni-Ti shape memory alloy can be suitably used in ornamental fields, such as spectacles frame, fittings for bracelet, and dental correcting wire.

COPYRIGHT: (C)1990, JPO&Japio

First Hit **Generate Collection** | **Print**

L1: Entry 3 of 5

File: DWPI

Apr 20, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1999-305874

DERWENT-WEEK: 199926

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Accessory e.g. necklace, wrist band - has beads, each forming through hole that has magnets at both ends, joined together by string inserted into through holes

PRIORITY-DATA: 1997JP-0282518 (September 30, 1997)

Search Selected | **Search ALL** | **Clear**

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 11103914 A	April 20, 1999		004	A44C025/00

INT-CL (IPC): A44 C 25/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11103914A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Decorative beads (1) are individually formed with through holes (2). Magnets (3) are provided at both ends of each through hole. A string (4) penetrates the through holes to connect the beads. The string can be divided into smaller strings that has coupled ends (5).

USE - E.g. necklace, wrist band.

ADVANTAGE - The beads are detachable and can be easily replaced in e.g. shop according to wants of user. Positions of the beads as well as decorative mode of accessory, can be easily selected. The string is made from shape memory magnetic alloy to connect with each bead. DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the isometric view of the necklace, and the side view of two strings prior to their connection. (1) Decorative beads; (2) Through holes; (3) Magnets; (4) String; (5) Coupled ends.

First Hit **Generate Collection** | **Print**

L1: Entry 5 of 5

File: DWPI

Apr 27, 1990

DERWENT-ACC-NO: 1990-175395

DERWENT-WEEK: 199023

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Gold-coloured nickel-titanium shape memory alloy - has gold-coloured cpd. of titanium nitride formed on alloy surface

PRIORITY-DATA: 1988JP-0267671 (October 24, 1988)

Search Selected**Search ALL****Clear**

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE PAGES MAIN-IPC

 JP 02115362 A April 27, 1990 000

INT-CL (IPC): C22C 14/00; C22C 19/03; C23C 14/16

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02115362A

BASIC-ABSTRACT:

The Ni-Ti shape memory alloy comprising 40-60 at% Ni, and balance Ti and ordinary impurities, has gold-colour cpd. comprising TiN formed on the surface of the Ni-Ti alloy. The Ni-Ti shape memory alloy is made by implanting N₂ into the surface of the Ni-Ti alloy by ion implantation, followed by heat treating in a vacuum or inert gas at 450-550 deg.C for 0.5-3.5 hrs.

USE - For glass frames, fitments for bracelets and correcting wire for dental use, having an attractive golden colour.